

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

9/171399

PCT/JP97/01350

18.94.97
REC'D 16 JUN 1997
WIPO PCT

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 1996年 4月19日

出願番号
Application Number: 平成 8年特許願第098760号

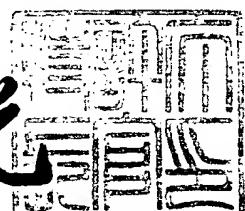
出願人
Applicant(s): 出光石油化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT

1997年 5月30日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

荒井寿光



出証番号 出証特平09-3041391

【書類名】 特許願
【整理番号】 ID1-1282
【提出日】 平成 8年 4月19日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08J 5/18
C08L 89/00
【発明の名称】 タンパク質含有樹脂組成物、成形品及び表面処理品
【請求項の数】 5
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県姫路市白浜町甲 841 番地の3 出光石油化学株
式会社内
【氏名】 佐野 真弘
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県姫路市白浜町甲 841 番地の3 出光石油化学株
式会社内
【氏名】 安江 隆治
【特許出願人】
【識別番号】 000183657
【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社
【代表者】 河野 映二郎
【代理人】
【識別番号】 100079083
【弁理士】
【氏名又は名称】 木下 實三
【電話番号】 03(3393)7800
【選任した代理人】
【識別番号】 100094075
【弁理士】
【氏名又は名称】 中山 寛二

特平 8-098760

【電話番号】 03(3393)7800

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 021924

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9003441

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 タンパク質含有樹脂組成物、成形品及び表面処理品

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 タンパク質を架橋剤で処理することにより得られた機能性タンパク質と、溶剤系樹脂とを含むことを特徴とするタンパク質含有樹脂組成物。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のタンパク質含有樹脂組成物により成形された成形品。

【請求項 3】 前記成形品は、シート、フィルム又はそれらの積層体であることを特徴とする請求項 2 に記載の成形品。

【請求項 4】 請求項 1 に記載のタンパク質含有樹脂組成物により表面処理された表面処理品。

【請求項 5】 前記表面処理品は、レザーであることを特徴とする請求項 4 に記載の表面処理品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、機能性タンパク質を含有する樹脂組成物、成形品及び表面処理品に関する。

【0002】

【背景技術及び発明が解決しようとする課題】

塩ビレザー、人工皮革、合成皮革等の風合いを改良したり、吸放湿性等を付与するため、樹脂材料中に天然有機物微粉末を配合した製品がある。

しかし、従来の天然有機物微粉末を含有した製品によれば、機能を向上させようとして天然有機物微粉末の含有量を増やすと、強度的特性が低下するため、用途が限定されることになっていた。

例えば、前記製品がグリップカバーの場合、使用時に常に人の手が触れ、また摩擦等を受けるため、長期間の使用により皮革粉が脱落するなどの耐久性の問題が生じる。

【0003】

また、かばんや手帳のレザーとして使用した場合、折曲げ部において白化する現象が見られた。

更に、従来の天然有機物微粉末は、光の透過を妨げるため、透明性を要求される分野への製品展開ができなかった。例えば、エナメル調レザーは、光沢には優れているが、タック性があつてミシン掛けが難しかった。しかし、表面仕上げ層中に天然有機物微粉末を配合することにより、タック性の問題点は解決できたが、透明性がなくなるため、エナメル特有の色調は失われる。

【0004】

そこで、本発明は、樹脂の有する引張り強度等の物性を低下させないで、良好なタッチ感、透湿性、耐久性、透明性等が得られるタンパク質含有樹脂組成物、成形品及び表面処理品を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明の第1発明に係るタンパク質含有樹脂組成物は、タンパク質を架橋剤で処理することにより得られた機能性タンパク質と、溶剤系樹脂とを含むことを特徴とする。

【0006】

前記機能性タンパク質は、より具体的には、下記の工程により得られたものである。

- (1) タンパク質含有水溶液と、有機溶媒に溶解させた架橋剤とを反応させ、架橋剤を含むタンパク質の水相を分取する。
- (2) 前記架橋剤を含むタンパク質溶液に酸を加えてこのタンパク質の等電点以下にpHを下げた後、沈澱物を分離し、乾燥して粉末化する。

【0007】

前記タンパク質としては、任意に選ぶことができる。例えば、ニワトリ、ウズラ、アヒル、ガチョウ等の卵の卵白、ホエー(乳漿)、カゼイン、血清タンパク、コラーゲン、ゼラチン、フィブロイン、セリシン等を使用できる。

前記架橋剤としては、ジイソシアネート化合物、ジアルデヒド化合物、ジケトン化合物等を使用できる。前記ジイソシアネート化合物には、トルエンジンイソ

シアネート(TDI)、ジイソシアニ酸ジフェニルメタン(MDI)、イソホロジイソシアネート(IPDI)、ナフタリンジイソシアネート(NDI)等が含まれる。

【0008】

前記架橋剤を溶解させる有機溶媒としては、クロロホルム、ヘキサン、トルエン等を使用できる。

前記酸としては、酢酸、クエン酸、コハク酸、酢酸、乳酸、酒石酸、フマル酸等を使用できる。

前記溶剤系樹脂とは、ジメチルホルムアミド(DMF)、メチルエチルケトン(MEK)、トルエン、シクロヘキサン、酢酸ブチル等の1種以上からなる溶媒にウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、塩化ビニル系樹脂等が溶解されたものである。

前記処理により得られた機能性タンパク質は、有機溶媒に可溶で、かつ水に不溶のものである。

【0009】

本発明のタンパク質含有樹脂組成物は、機能性タンパク質を溶解し、その後溶剤系樹脂と混合することによって調製できる。

即ち、前記機能性タンパク質の溶解は、タンパク質粉末を有機溶剤(DMF等)に常温で分散させ、攪拌しながら60~80℃に昇温して液が透明になるまで完全に溶解した後、常温まで冷却することにより行う。

【0010】

前記溶剤系樹脂との混合は、攪拌している溶剤系樹脂中に前記機能性タンパク質溶液を徐々に加えることにより行う。

この機能性タンパク質の含有量は、例えば0.1~50wt%とし、好ましくは1~30wt%とする。0.1wt%より少ないとには充分な効果が得られなくなり、50wt%より多くすると剥がれやすくなったり、透明性が悪くなる。

【0011】

本発明のタンパク質含有樹脂組成物においては、前記機能性タンパク質が溶剤系樹脂と分子レベルで混じり合っているため、樹脂の有する物性を低下させない

で、タッチ感、吸放湿性、耐久性、透明性等を向上させることができる。

【0012】

本発明の第2発明に係る成形品は、第1発明のタンパク質含有樹脂組成物により成形されたものである。

【0013】

本発明の第3発明に係る成形品は、第2発明において、前記成形品が、シート、フィルム又はそれらの積層体であることを特徴とする。

【0014】

前記シート、フィルムは、厚さのみが相対的に異なる面状の樹脂成形品である。

前記積層体には、同種のシート、フィルムが複数枚ラミネートされたものの他、異種の布帛等にこれらのシート、フィルムが乾式法、湿式法等によりラミネートされたものも含まれる。

【0015】

本発明の第4発明に係る表面処理品は、第1発明のタンパク質含有樹脂組成物により表面処理されたものである。

前記表面処理は、フィルム、シート等の表面にグラビアコーティング法、ナイフコーティング法等でタンパク質含有樹脂組成物よりなる表面仕上げ層を形成することにより行う。

【0016】

本発明の第5発明に係る表面処理品は、第4発明において、前記表面処理品がレザーであることを特徴とする。

前記レザーには、塩ビレザー、合成皮革、人工皮革、スプリットレザー、樹脂コーティング布帛等が含まれる。

【0017】

【発明の実施の形態】

本実施形態に係るタンパク質含有樹脂組成物は、次のようにして調製できる。

先ず、機能性タンパク質を次のようにして調製する。

タンパク質含有水溶液と、有機溶媒に溶解させた架橋剤とを反応させ、架橋剤

を含む水相のタンパク質溶液を分取する。

この後、前記架橋剤を含むタンパク質溶液に酸を加えてこのタンパク質の等電点以下に pH を下げる。この後、沈澱物を分離し、乾燥して機能性タンパク質の粉末を得る。

【0018】

次に、得られた前記タンパク質粉末を有機溶剤に常温で分散させ、攪拌しながら60~80℃に昇温して液が透明になるまで完全に溶解した後、常温まで冷却する。

次に、この機能性タンパク質溶液を攪拌している溶剤系樹脂中に徐々に加えることにより混合して本実施形態に係るタンパク質含有樹脂組成物を得る。

【0019】

このタンパク質含有樹脂組成物を使用してシート、フィルム又はそれらの積層体に成形する。

または、このタンパク質含有樹脂組成物を使用し、レザーに表面処理を施して表面処理層を形成する。

【0020】

【実施例】

【実施例1】

ホエータンパク質粉末を水で希釈してタンパク質濃度を 3.5% とし、水酸化ナントウムで pH 12 に調整した。このタンパク質溶液に 2,4-トルエンジイソシアネート (TDI) をクロロホルムに溶解したものを加えて 45℃ で 2 時間反応させた。反応後、反応液を室温に 2 時間放置して水層とクロロホルム層に分離した。次に、濾過によりクロロホルム層を除去して水層を分取した。得られた水層の pH を 3.5 に調整し、架橋されたタンパク質を沈澱させて、濾過により採取した後、凍結乾燥して機能性タンパク質粉末を得た。

【0021】

次に、得られた機能性タンパク質粉末 150 g を常温でジメチルホルムアミド (DMF) 中に攪拌しながら入れて分散させた。

次に、この分散液を 80℃ の湯浴中で 15 分間攪拌しながら機能性タンパク質粉末

を完全に溶解させた後、常温まで自然冷却させて機能性タンパク質溶液を得た。この溶液中の機能性タンパク質の含量は、15wt%である。

【0022】

次に、溶剤系樹脂として、DMFに溶解されたウレタン系樹脂〔クリスピオンS-750（商品名）、大日本インキ化学工業株式会社製〕を使用し、この機能性タンパク質溶液を、攪拌している溶剤系樹脂溶液中に徐々に注いで混合することにより本実施形態のタンパク質含有樹脂組成物の溶液を得た。このタンパク質含有樹脂組成物の全固形分中の機能性タンパク質の含量は、10wt%である。

次に、このタンパク質含有樹脂組成物の溶液を離型紙上にバーコーターで塗布した後、80℃で乾燥させることにより厚さ20μmのフィルムを作製した。

【0023】

〔比較例1〕

機能性タンパク質を配合しないで、溶剤系樹脂に樹脂固形分が20%となるようDMFのみを加えて樹脂溶液を調製し、この樹脂溶液を使用して、実施例1と同様にして厚さ20μmのフィルムを作製した。

【0024】

〔比較例2〕

実施例1において、機能性タンパク質の代わりに、牛皮シェービング屑を機械的に粉碎した不溶性コラーゲンパウダー（平均粒径5μm）を使用し、全固形分中のコラーゲンパウダーの含量が10wt%のコラーゲンパウダー含有樹脂組成物の溶液を得た。

次に、このコラーゲンパウダー含有樹脂組成物の溶液を使用し、実施例1と同様にして、厚さ20μmのフィルムを作製した。

【0025】

〔実施例2〕

実施例1において、ウレタン系樹脂として、ラックスキンU-65〔商品名、セイコー化成株式会社製〕を使用し、その他の条件は同様にして本実施形態のタンパク質含有樹脂組成物の溶液を得た。

次に、このタンパク質含有樹脂組成物の溶液を表面処理剤として使用し、手帳

表装材用の塩化ビニルレザーにグラビアコーティング機でコーティングして表面仕上げ層を形成した。この溶液の塗布量は、 20 g/m^2 である。

【0026】

〔比較例3〕

実施例2において、機能性タンパク質を含有させないで樹脂組成物の溶液を調製した。

次に、この溶液を使用し、実施例2と同様にして、塩化ビニルレザーにコーティングして表面仕上げ層を形成した。

【0027】

〔比較例4〕

実施例2において、機能性タンパク質の代わりに、牛皮シェーピング屑を機械的に粉碎した不溶性コラーゲンパウダー（平均粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ ）を使用し、全固形分中のコラーゲンパウダー含量が10wt%のコラーゲンパウダー含有樹脂組成物の溶液を得た。

次に、このコラーゲンパウダー含有樹脂組成物の溶液を使用し、実施例2と同様にして、塩化ビニルレザーにコーティングして表面仕上げ層を形成した。

【0028】

〔実施例3〕

実施例1において、ウレタン系樹脂として、ラックスキンU-15〔商品名、セイコー化成株式会社製〕を使用し、その他の条件は同様にして本実施形態のタンパク質含有樹脂組成物の溶液を得た。

次に、このタンパク質含有樹脂組成物の溶液を表面処理剤として使用し、かばん用のエナメル調塩化ビニルレザーにグラビアコーティング機でコーティングして表面仕上げ層を形成した。この溶液の塗布量は、 20 g/m^2 である。

【0029】

〔比較例5〕

実施例3において、機能性タンパク質を含有させないで樹脂組成物の溶液を調製した。

次に、この溶液を使用し、実施例3と同様にして、エナメル調塩化ビニルレザ

ーにコーティングして表面仕上げ層を形成した。

【0030】

【比較例6】

実施例3において、機能性タンパク質の代わりにコラーゲンパウダーを使用し、全固形分中のコラーゲンパウダーの含量が10wt%のコラーゲンパウダー含有樹脂組成物の溶液を得た。

次に、このコラーゲンパウダー含有樹脂組成物の溶液を使用し、実施例3と同様にして、エナメル調塩化ビニルレザーにコーティングして表面仕上げ層を形成した。

【0031】

【比較例7】

評価用にエナメル調塩化ビニルレザーを本比較例とした。

【0032】

【特性の評価】

前記各実施例と比較例に対して、透湿度、引張り強度、伸度のうちの少なくとも1つについて測定し、表面タッチ感、光沢度のうちの少なくとも1つについて評価した。また、実用テストA又はBも行ってその結果を評価した。それらの結果を表1～3に示す。

【0033】

前記透湿度は、JIS L 1099-A法に準拠して測定した。

前記引張り強度と伸度は、JIS K-7311に準拠して測定した。

前記表面タッチ感は、試料の表面を手で触ったときの手触りを20人に下記の基準で評価してもらい、その20人の評価の平均をとった。

前記光沢度は、JIS K-7105の60度鏡面反射法に準拠して測定した。

【0034】

5点…タッチ感が非常によい

4点…タッチ感がよい

3点…普通

2点…タッチ感が悪い

1点…タッチ感が非常に悪い

【0035】

前記実用テストAは、得られたレザーで手帳を作製し、折曲げ部の変化を確認することにより行った。

前記実用テストBは、得られたレザーにミシン掛けを行い、ランダムに選んだ10に下記の基準で評価してもらい、その10人の評価の平均をとった。

【0036】

5点…滑り性が良く、ミシンを非常にかけやすい

4点…適度な滑り性があり、ミシンをかけやすい

3点…普通

2点…タック性があり、ミシンをかけにくい

1点…タック性が強く、ミシンを非常にかけにくい。

【0037】

【表1】

	透湿度	引張り強度	伸度	タッチ感
実施例1	1900 g/m ² /24h	580kg/cm ²	420%	4.2
比較例1	1350 g/m ² /24h	600kg/cm ²	400%	1.6
比較例2	1920 g/m ² /24h	390kg/cm ²	300%	4.3

【0038】

表1より、実施例1のフィルムは、機能性タンパク質が含まれているため、引張り強度と伸度が良好であることがわかる。また、透湿性とタッチ感についても良好である。

【0039】

一方、比較例1のフィルムは、機能性タンパク質含量が配合されていないため、引張り強度と伸度は良好であっても、透湿性とタッチ感については、実施例1のフィルムと比べて劣っている。

また、比較例2のフィルムは、機能性タンパク質の代わりにコラーゲンパウダ

ーが含まれているため、透湿性とタッチ感は良好であっても、張り強度と伸度については、実施例1のフィルムと比べて劣っている。

【0040】

【表2】

	タッチ感	実用テストA
実施例2	4.4	異常なし
比較例3	2.6	異常なし
比較例4	4.2	折曲げ部が白化

【0041】

表2より、実施例2の塩化ビニルレザーは、表面仕上げ層に機能性タンパク質が含まれているため、タッチ感が良好であることがわかる。また、実用テストも異常がなく、耐久性が高い。

【0042】

一方、比較例3の塩化ビニルレザーは、表面仕上げ層に機能性タンパク質が含まれていないため、実用テストは異常なくとも、タッチ感が悪い。

また、比較例4の塩化ビニルレザーは、表面仕上げ層が機能性タンパク質の代わりに、不溶性コラーゲンパウダーを含むものであるため、タッチ感は良好であっても、折曲げ部が白化して問題がある。

【0043】

【表3】

	タッチ感	実用テストB	光沢度
実施例3	4.2	4.8	87.2%
比較例5	2.8	2.0	88.4%
比較例6	4.3	4.2	62.3%
比較例7	2.6	1.5	89.8%

【0044】

表3より、実施例3のエナメル調塩化ビニルレザーは、表面仕上げ層に機能性

タンパク質が含まれているため、タッチ感と光沢が良好であることがわかる。また、滑り性が良く、ミシンをかけやすい。

【0045】

一方、比較例5のエナメル調塩化ビニルレザーは、表面仕上げ層に機能性タンパク質が含まれていないため、タッチ感も実用テストの結果も不良である。

また、比較例6のエナメル調塩化ビニルレザーは、表面仕上げ層が機能性タンパク質の代わりに、コラーゲンパウダーを含むものであるため、タッチ感も実用テストの結果も良好であるが、光沢が劣っている。

比較例7は、表面仕上げ層の形成されていないエナメル調塩化ビニルレザーであるため、光沢は良好であるが、タッチ感も実用テストの結果も非常に悪い。

【0046】

【発明の効果】

本発明に係るタンパク質含有樹脂組成物、成形品及び表面処理品によれば、樹脂の有する引張り強度等の物性を低下させないで、良好なタッチ感、透湿性、耐久性、透明性等が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 樹脂の有する引張り強度等の物性を低下させないで、良好なタッチ感、透湿性、耐久性、透明性等が得られるタンパク質含有樹脂組成物、成形品及び表面処理品を提供する。

【解決手段】 タンパク質含有樹脂組成物は、卵白、血清タンパク等のタンパク質含有水溶液にジイソシアネート化合物のような架橋剤を混合し、酸を加えることにより得られた機能性タンパク質と、溶剤系樹脂とを含むものである。前記処理により得られた機能性タンパク質は、有機溶媒に可溶で、かつ水に不溶のものである。成形品は、この樹脂組成物がシート等に成形されたものである。表面処理品は、この樹脂組成物により表面処理されたものである。

【選択図】 なし

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000183657

【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目6番1号

【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079083

【住所又は居所】 東京都杉並区荻窪5丁目26番13号 荻窪TMビル
3F 木下特許商標事務所

【氏名又は名称】 木下 實三

【選任した代理人】

【識別番号】 100094075

【住所又は居所】 東京都杉並区荻窪5丁目26番13号 荻窪TMビル
3F 木下特許商標事務所

【氏名又は名称】 中山 寛二

特平 8-098760

出願人履歴情報

識別番号 [000183657]

1. 変更年月日 1995年 5月 1日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区芝五丁目6番1号
氏 名 出光石油化学株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)